

EFLUENTE DE LATICÍNIOS TRATADO POR CÉLULAS A COMBUSTÍVEL MICROBIANA COM REMOÇÃO DE TOXICIDADE AGUDA

Rodrigo José Marassi¹

Daniel Clemente V. R. Silva²

Lucas Gonçalves Queiroz³

Gilmar Clemente Silva⁴

Teresa Cristina B. de Paiva⁵

Tecnologia Ambiental

Resumo

As Células a combustível microbianas (MFC) são sistemas bioeletroquímicos que podem ser desenvolvidos para o tratamento de efluentes industriais. Nesta aplicação, as MFCs degradam a carga orgânica do efluente ao mesmo tempo em que produz corrente elétrica diretamente. Essa reação ocorre devido à habilidade de micro-organismos eletrogênicos, mas pouco se sabe sobre o que essa interação gera em termos de remoção de poluentes inorgânicos e toxicidade. O presente estudo avaliou o desempenho de duas configurações de MFCs alimentadas com efluente de laticínios com o foco na remoção da carga orgânica, inorgânica e toxicidade aguda. As MFCs foram operadas em modo semi-contínuo por 60 dias com uma COV de 1,2 kg DQO/m³·d. As MFCs geraram a potência elétrica de 0,56 - 0,37 W/m³ (MFC de 3 L) e 3,46 - 2,48 W/m³ (MFC 0,5 L). Além disso, as MFCs removeram 93% e 94% de DQO, 84% e 74% de sulfato, 100% e 100% de nitrato, 69% e 94% de fósforo, 57% e 49% de nitrogênio, respectivamente. Ao final da operação, o teste de toxicidade aguda mostrou que o efluente de laticínios apresenta alto efeito tóxico agudo para *Daphnia similis* que foi removido eficientemente por ambas MFCs. Desta forma, as MFCs podem ser consideradas uma tecnologia com grande potencial de tratamento, incluindo a remoção de toxicidade.

¹ Escola de Engenharia de Lorena/USP – Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial, rmarassi@usp.br

² Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará – Instituto de Estudos do Xingu, daniel.clemente@unifesspa.edu.br

³ Escola de Engenharia de Lorena/USP Programa de Pós-graduação em Biotecnologia Industrial, lucasgoncalvesqueiroz@gmail.com

⁴ Universidade Federal Fluminense – Programa de Pós Graduação em Tecnologia Ambiental, gilmarcs@id.uff.br

⁵ Escola de Engenharia de Lorena/USP – Departamento de Ciências Básicas e Ambiental , teresapaiva@usp.br

INTRODUÇÃO

As células a combustível microbiana (MFCs) são dispositivos bioeletroquímicos, que convertem a matéria orgânica em energia elétrica direta. As MFCs utilizam microorganismos eletrogênicos desenvolvidos no anodo para oxidar a matéria orgânica produzindo prótons e elétrons. Os prótons (H^+) são permeados do anodo para o catodo por meio de uma membrana trocadora de prótons, usualmente o Nafion®. Os elétrons são captados do biofilme anódico pelo eletrodo, devido à habilidade dos eletrogênicos, e assim transferidos para o eletrodo catódico por meio de um circuito elétrico externo. No catodo ocorre a reação de redução do oxigênio molecular presente no ar para formar água usando os prótons e elétrons (MARASSI et al., 2020a; MARASSI et al., 2020b).

Atualmente, as pesquisas vêm mostrando que vários efluentes industriais podem ser usados como substrato da reação de oxidação no anodo. Entre as características, estes devem possuir matéria orgânica biodegradável, nutrientes, alcalinidade e condutividade iônica (>1 mS/cm). Dentre vários, o efluente de laticínios tem se mostrado promissor (PANDEY et al., 2016). Embora, os estudos tenham atingido altos valores de remoção de DQO ($>70\%$) e consideráveis valores de potência elétrica (>1 W/m³), pouco se sabe sobre a remoção de toxicidade dos efluentes e a remoção de compostos inorgânicos (PANDEY et al., 2016; MARASSI et al., 2020a). O presente estudo tem como objetivo comparar o desempenho de duas MFCs alimentadas com efluente de laticínios, com o foco em parâmetros físico-químicos e remoção de toxicidade aguda.

METODOLOGIA

As células a combustível microbianas (MFCs) de catodo ao ar, a partida (30 dias) e os inóculos usados no experimento estão detalhados em Marassi et al. (2020a) para MFC-tubular (500 mL) e Marassi et al. (2020b) para MFC-cúbica (3000 mL). As duas MFCs foram operadas simultaneamente por 60 dias (30 dias de tratamento) em fluxo ascendente com modo semi-contínuo de operação (alimentação a cada 72 horas com fluxo de 1 mL/min) e carga orgânica volumétrica (COV) de 1,2 kgDQO/m³.d. As MFCs foram mantidas sob a temperatura entre $30 \pm 2^\circ C$, pH em $6,9 \pm 0,5$ e resistência externa de 1k Ω .

O substrato (efluente de laticínios) foi coletado em uma cooperativa no tanque de equalização e armazenado a 4°C. Os parâmetros eletroquímicos foram medidos com auxílio de um carga eletrônica (KFM 2005, Kikusui). As quantificações dos parâmetros físico-químicos: DQO, DBO, ST, SV, Nitrogênio de Kjeldahl, fósforo, NO_3^- , SO_4^{2-} , pH e condutividade iônica foram realizadas de acordo com APHA (2012), ocorrendo durante os dias 20-30 de operação, totalizando cinco amostragens. As análises de toxicidade aguda foram feitas segundo OECD 202 (2004) usando a *Daphnia similis* como organismo teste, em uma amostra composta das cinco amostragens para cada MFC e o efluente bruto. Os testes estatísticos usados foram o de *Kuscal-Wallis* ($p=0.05$) para os parâmetros físicos e químicos, e o teste de *Fisher* ($p=0.05$) para a toxicidade aguda.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados eletroquímicos mostraram elevado desempenho para a MFC-tubular comparado com a MFC-cúbica. Os valores de potência e corrente elétrica foram até cinco vezes maiores mesmo com valores próximos de resistências internas (TABELA 1). Em termos de tratamento, ambas MFCs foram excepcionais para remover a carga orgânica e inorgânica avaliada. O teste estatístico entre as MFCs apontou diferenças significativas apenas para o fósforo, ST e SV indicando melhor desempenho para MFC-tubular. O pH mais alcalino da MFC-tubular pode ser um indicativo de maior transporte de H^+ . A solução mais condutora é consequência da degradação de compostos e liberação de íons (MARASSI et al., 2020a). Por isso, destaca-se que o desempenho foi influenciado por fatores físicos, a dimensão da MFC e a remoção de DQO por rota diferente da metabólica eletrogênica (PANDEY et al., 2016).

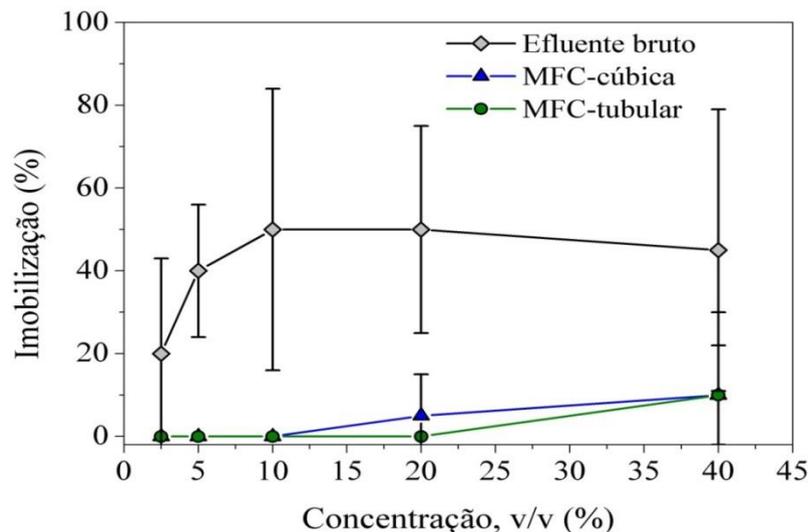
Na Figura 1, a curva de imobilização em resposta ao efeito no organismo teste, revelou que o efluente bruto apresentou toxicidade até mesmo em baixas concentrações, iniciando em 2,5%. Diferentemente, ambas as MFCs não apresentaram efeito tóxico para qualquer concentração testada, exibindo um elevado potencial de remoção de toxicidade. Com isso, evidencia-se que apenas a diluição do efluente bruto não remove a toxicidade, desta maneira, ressalta-se o uso de processos tecnológicos com potencial de remoção verificados para mitigar impactos ecológicos, consequentemente, impactos ambientais.

TABELA 1- Resultados obtidos entre 20-30 dias com as MFCs alimentadas com efluente.

Parâmetros (mg/L)	EFLUENTE	MFC-CÚBICA		MFC-TUBULAR	
	ENTRADA	SAÍDA	EFICIÊNCIA	SAÍDA	EFICIÊNCIA
¹ Cond.	2,7 ± 0,3	4,2		6,99	
² pH	6,9 ± 0,5	7,2		7,4	
NO ₃ ⁻	22 ± 8	Nd	100%	Nd	100%
SO ₄ ²⁻	5 ± 1	0,8 ± 0,3	84%	1,3 ± 0,5	74%
Fósforo	16,2 ± 1,3	5,1 ± 2,1	69%	1,0 ± 0,2	94%
Nitrogênio	54,8 ± 7,4	23,5 ± 3,2	57%	28,6 ± 6,3	49%
DQO	5980 ± 203	390 ± 19	93%	368 ± 23	94%
DBO	3110 ± 144	142 ± 80	95%	139 ± 145	96%
ST	5171 ± 609	1575 ± 71	69%	2265 ± 139	56%
SV	4434 ± 764	880 ± 185	80%	600 ± 100	87%
Corrente elétrica		170 – 210 mA/m ³		900 – 1112 mA/m ³	
Potência elétrica		0,56 – 0,37 W/m ³		3,46 – 2,48 W/m ³	
Resistência interna		69 – 84 Ω		74 – 70 Ω	

¹Unidade em mS/cm; ²unidade arbitrária; Au = aumento; Nd = Não detectado;

FIGURA 1 – Análise de toxicidade aguda ao final do experimento de 30 dias.



CONCLUSÕES

As MFCs estudadas tiveram resultados excepcionais para remoção da carga orgânica e inorgânica do efluente de laticínios com a produção significativa de potência elétrica. A remoção de nitrato e sulfato se mostrou promissora em MFCs, mas tais rotas reduzem a eficiência em energia. Fatores físicos como a dimensão e formato influenciam no processo de produção de energia elétrica. Notavelmente, as MFCs conseguiram remover a toxicidade aguda apresentada pelo efluente de laticínios, e assim, este processo pode ser considerado conveniente para o tratamento de efluentes de laticínios.

AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standard Methods for the examination of Water and Wastewater. Washington, 22ed., 2012.
- PANDEY, P., SHINDE, V.N., DEOPURKAR, R.L., KALE, S.P., PATIL, S.A., PANT, D. Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery. *Appl. Energy* 168, 706–723, 2016.
- MARASSI, R.J., QUEIROZ, L.G., SILVA, D.C.V.R., SILVA, F.T.D., SILVA, G.C., PAIVA, T.C.B.D. Performance and toxicity assessment of an up-flow tubular microbial fuel cell during long-term operation with high-strength dairy wastewater. *J. Clean. Prod.* 259, 2020a <https://doi.org/10.1007/s00449-020-02348-y>
- MARASSI, R.J., QUEIROZ, L.G., SILVA, D.C.V.R., SANTOS, F. S., SILVA, G.C., PAIVA, T.C.B. Long-term performance and acute toxicity assessment of scaled - up air – cathode microbial fuel cell fed by dairy wastewater. *Bioprocess Biosyst Eng.*, 2020b.
- OECD (Organization for Economic Cooperation and Development), 2004. Guidelines 202 for the testing of chemicals, Daphnia acute immobilization test. Organization for Economic Cooperation and Development, Paris, France